

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : 2 616 971
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : 87 08542

⑤1 Int Cl⁴ : H 01 M 10/38, 10/40; B 21 B 9/00; B 32 B 7/06.

⑫ DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

②2 Date de dépôt : 18 juin 1987.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 51 du 23 décembre 1988.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société anonyme dite : SOCIÉTÉ NA-
TIONALE ELF AQUITAINE. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Michel Gauthier ; André Belanger.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Jacques Guyon, Société Nationale Elf
Aquitaine et Département Propriété Industrielle.

⑤4 Ensemble intermédiaire pour la réalisation sous la forme de films minces d'un accumulateur au lithium, procédé de
réalisation de cet ensemble et procédé de réalisation de l'accumulateur.

⑤7 Procédé d'assemblage d'un générateur électrochimique
comprenant une électrode négative à base de lithium ou d'un
de ses alliages et un électrolyte solide polymère constitué par
la solution d'un sel dans un matériau macromoléculaire dérivé
d'un ou plusieurs motifs d'oxyde d'éthylène, ces constituants
se présentant sous la forme de films minces.

Ce procédé consiste à utiliser un film mince de lithium
supporté par un film de plastique facilement séparable dudit
film de lithium.

2 616 971 - A1

La présente invention concerne un ensemble intermédiaire pour la réalisation sous forme de films minces d'un accumulateur au lithium, ainsi qu'un procédé de réalisation de cet ensemble et un procédé de réalisation de l'accumulateur. Les accumulateurs au lithium concernés par cette invention sont des accumulateurs réalisés sous la forme de films minces et comprenant une électrode négative constituée par un feuillard de lithium ou d'un de ses alliages, une électrode composite positive et un électrolyte solide constitué par la solution d'un sel dans un matériau macromoléculaire. De tels générateurs sont par exemple décrits dans le brevet européen délivré le 15 Février 1984 sous le numéro 0013199 intitulé : "Générateurs électrochimiques de production de courant et matériaux pour leur fabrication".

Pour réaliser de tels générateurs, il est nécessaire, afin de satisfaire aux exigences de minceur des différentes couches, de pouvoir disposer de films minces de lithium c'est-à-dire des films ayant une épaisseur inférieure à 40 microns et toutefois supérieure à 1 ou 2 microns. En effet, dans cette technologie, les capacités surfaciques des électrodes peuvent varier de 1 Coulomb à 40 Coulombs par cm^2 , soit en ce qui concerne le lithium des épaisseurs de l'ordre de 1 à 40 microns, suivant le faible excès de lithium que l'on désire conserver par rapport à la capacité de l'électrode positive. La présence d'un excès plus significatif de lithium correspondant à des épaisseurs de lithium plus élevées, par exemple supérieures à 40 microns est rapidement pénalisante en terme de densité d'énergie stockée par unité de volume compte tenu des grandes surfaces de piles nécessaires à une technologie basée sur des films minces de polymères. En plus, on a intérêt à limiter l'excès de lithium vu son coût qui peut représenter un facteur important du coût global des accumulateurs au lithium.

D'autre part, la technologie utilisée pour la réalisation de ces accumulateurs et qui repose sur la

production, la manipulation et l'assemblage en continu des éléments de la pile complète, généralement à partir de rouleaux de films minces, nécessite l'utilisation de films minces ayant de bonnes propriétés mécaniques de façon à
5 pouvoir les faire passer dans des laminoirs ou autres dispositifs permettant d'effectuer les opérations de transfert, de collage et d'assemblage final de la pile.

Ces exigences mécaniques sont tout à fait pénalisantes à l'utilisation de lithium métallique qui est
10 très mal adapté pour cela. Tout d'abord, parce qu'il est difficile à produire en films minces selon les minceurs désirées et ensuite parce qu'à de telles épaisseurs il devient extrêmement difficile à manipuler. En effet, le lithium métallique peut se coller parfois sur lui-même
15 lorsqu'il est enroulé. Il est également difficile à centrer sur des rouleaux et surtout il demeure très difficile à entraîner dans un dispositif conçu pour manipuler souvent à des vitesses élevées des films de matière plastique ayant des tenues mécaniques très supérieures à celles du lithium
20 mince.

Un premier but de l'invention est de proposer un procédé d'assemblage d'un générateur selon lequel la production, la manipulation et l'assemblage du film de lithium sont aisés à réaliser.

25 Ce premier but est atteint par un procédé d'assemblage de générateurs électrochimiques dont les constituants se présentent sous la forme de films minces et dont l'électrolyte est un électrolyte solide polymère constitué par un sel en solution dans un matériau
30 macromoléculaire, ce procédé consistant à utiliser un film mince de lithium, supporté par un film d'un matériau plastique facilement séparable dudit film de lithium.

Un deuxième but de l'invention est de proposer un procédé selon lequel l'élaboration du lithium par laminage
35 est facile à réaliser et sans risque pour l'état de surface du lithium ainsi laminé.

Pour cela, le procédé selon l'invention consiste à laminer un film de lithium entre deux films d'un matériau plastique, dont au moins un présente une adhérence très faible vis-à-vis du lithium.

5 Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, les deux films de matériaux plastiques sont non adhérents vis-à-vis du lithium. Dans ce cas là, le procédé selon l'invention comporte en outre une étape selon laquelle le lithium ainsi laminé est transféré sur un film adhérent.
10 De préférence encore et préalablement à l'étape de lamination du lithium, ledit lithium est déposé sur un film d'un matériau plastique par pulvérisation. Mais cependant, on pourra utiliser toute autres méthode permettant d'effectuer ce lithium.

15 Mais l'invention concerne aussi un ensemble intermédiaire pour la réalisation d'accumulateurs au lithium tel que défini ci-dessus, cet ensemble intermédiaire étant constitué par un film mince de lithium supporté par un film d'un matériau plastique facilement séparable dudit film de
20 lithium.

De préférence, cet ensemble comporte en outre un deuxième film de plastique présentant quasiment aucune adhérence par rapport au lithium.

L'intérêt d'un tel procédé et d'un tel ensemble
25 intermédiaire réside essentiellement dans la facilité avec laquelle ils peuvent être utilisés pour réaliser un accumulateur électrochimique du type précité. En effet, pour la réalisation de tels accumulateurs, il est nécessaire de pouvoir appliquer sur la couche de l'électrolyte polymère le
30 lithium. Ce lithium étant selon l'invention supporté par un support plastique facilement arrachable, il est très aisé de faire le transfert du lithium sur l'électrolyte en utilisant le support plastique comme support mécanique puis ensuite d'arracher ce support plastique de façon à pouvoir
35 constituer l'accumulateur par enroulement, après éventuellement avoir posé des collecteurs métalliques de courant par exemple en nickel ou en cuivre. Le support

plastique est arraché après le transfert contre l'électrolyte adhésif en prenant appui contre les autres éléments de la pile, l'électrolyte et l'électrode positive. Cette opération est impossible à réaliser pour un
5 accumulateur à électrolyte liquide ou à électrolyte polymère entièrement cristallin. En effet, les accumulateurs selon l'invention reposent sur l'utilisation d'électrolyte polymère présentant une grande proportion de phases amorphes, puisque ce sont elles qui assurent les propriétés
10 de conductivité. Ces phases amorphes confèrent donc à l'électrolyte polymère des propriétés d'adhésion, qui permettent d'arracher le film du matériau support sans arracher le film de lithium de l'électrolyte.

Les avantages de cette façon de manipuler le
15 lithium sont donc en ce qui concerne les propriétés mécaniques la forte résistance de l'ensemble, essentiellement résistance à l'étirement, la facilité de découper le film supporté ou de l'entraîner dans une machine permettant le transfert du lithium et l'assemblage de la
20 pile complète. En fait, le lithium ainsi supporté peut être manipulé en tous points comme un film de matière plastique. En particulier, ce lithium peut être facilement laminé et par exemple voir son épaisseur passer de 60 microns à environ 40 microns.

25 Au niveau de l'électrochimie de ces systèmes, un des intérêts de ce type d'assemblage par transfert d'un lithium supporté par un support facilement arrachable est de préserver en tout temps l'état de surface du lithium, c'est-à-dire l'uniformité et la composition chimique de
30 cette surface, de façon à maximiser les performances en cyclage et les caractéristiques d'interface de l'électrode négative lors de son utilisation dans des générateurs en films minces du type précité où l'épaisseur de l'électrolyte peut se situer entre 5 et 50 microns.

35 En outre, le procédé selon l'invention qui prévoit l'extrusion du lithium entre deux feuilles de support plastique permet un degré de contrôle de la surface de

lithium même à ces épaisseurs très faibles et surtout permet de prévoir des températures pour cette opération de laminage qui sont inférieures aux températures critiques susceptibles d'engendrer des couches de passivation à la surface de
5 lithium.

En ce qui concerne les films de matériaux plastiques, on utilisera de préférence un film de polypropylène ou un film de polyéthylène. L'état de surface de ces films et leur nature physico-chimique pouvant être
10 modifiées de façon à obtenir une adhésion contrôlée, c'est-à-dire que ces films pourront être adhérents puis facilement arrachables, ou encore non adhérents.

Par exemple, un film de polypropylène ou de polyéthylène pourra être traité selon la technique connue de
15 l'Homme de l'Art sous le nom de : "Effet couronne", et qui consiste essentiellement à soumettre le film à des décharges électriques à haut voltage, ce qui produit des oxydations très fortes en surface dudit film qui se traduisent par une augmentation de l'adhésion.

Pour obtenir un film plastique présentant de
20 bonnes propriétés mécaniques, mais une adhésion quasiment nulle vis-à-vis du lithium, on pourra utiliser par exemple des films bi-orientés c'est-à-dire des films qui ont été étirés dans un sens parallèle au sens du déroulement du film
25 et dans un sens perpendiculaire.

Un autre intérêt du procédé et de l'ensemble selon l'invention est de permettre l'assemblage de piles monofaces où le lithium est en contact avec l'électrolyte sur une de ses faces et peut donc conserver au moins localement son
30 support adhésif. C'est le cas notamment des petits dispositifs enroulés où la collection de courant à électrode négative peut être assuré par l'extrémité. Mais de tels films de lithium supporté par un film de polymère peuvent permettre de poursuivre l'assemblage final des générateurs
35 par transfert sur la seconde face de lithium d'une seconde couche d'électrolyte, après que le film de matériau polymère supporté par cette seconde face ait été arraché. On peut

donc obtenir ainsi des accumulateurs bi-faces qui permettent d'utiliser au maximum le feuillard du lithium puisque celui-ci est en contact avec l'électrolyte par ces deux faces.

- 5 Mais l'invention sera mieux comprise à la lecture des exemples suivants, donnés d'une manière illustrative et nullement limitative.

Premier exemple.

- Un film de lithium de 1,5 mm est tout d'abord
10 laminé entre deux films de polypropylène bi-orientés ayant une épaisseur voisine de 30 microns. Lors de cette opération de laminage, l'épaisseur du film de lithium est réduite à 30 microns sans qu'une adhésion du lithium à son support plastique ne se développe. Ce film de lithium est ensuite
15 relaminé en utilisant cette fois-ci un film de matériaux plastiques dont la surface exposée au lithium a été préalablement traitée par effet couronne, c'est-à-dire un film plastique présentant une bonne adhésion. Le laminoir est alors réglé de façon à ce que la pression produite ne
20 réduise de façon significative l'épaisseur de lithium mais soit suffisante pour assurer l'adhésion du film de lithium sur le support de polypropylène traité. Le film de lithium ainsi produit est enroulé sur lui-même sans qu'il y ait de problèmes d'adhésion entre les couches de lithium et les
25 couches du support.

Ces étapes sont effectuées sous une atmosphère d'air sec contenant moins de 300 ppm H_2O et le laminage du lithium est effectué entre des rouleaux d'acier dur à la température ambiante.

- 30 Le rouleau de lithium mince supporté sur le polypropylène est ensuite utilisé dans un second laminoir chauffant de façon à effectuer le transfert de ce lithium sur un film de 80 microns d'épaisseur d'un électrolyte polymère constitué par un film de poly oxyde d'éthylène de
35 masse moléculaire 5 000 000 dans lequel est dissous du perchlorate de lithium dans un rapport O/Li de 15/1, ce film

d'électrolyte étant obtenu par évaporation d'une solution de ces constituants dans de l'acéto-nitrile.

A la sortie du laminoir, le support de polypropylène peut être décollé du lithium qui est ensuite
5 découpé en bandes. Ces bandes sont ensuite transférées à une température voisine de 90° sur des électrodes positives composites contenant de l'oxyde de vanadium (40 % volumique) du noir d'acétylène (10 % volumique) et un matériau macromoléculaire constitué par un poly oxyde d'éthylène de
10 masse moléculaire 9 000 000, élaboré par évaporation sur un collecteur de nickel. Un second collecteur de nickel est également placé sur la face libre du lithium. On a réalisé ainsi des piles dont la surface est de 62 cm² et dont la capacité est de 196 Coulombs. On a vérifié que les taux
15 d'utilisation obtenus à 80°C correspondent à ceux prévus, compte tenu des capacités mises en jeu et des performances généralement attendues de telles réalisations. Ceci confirme donc la qualité des transferts effectués à partir de ce lithium libre, sa facilité de mise en oeuvre et l'absence de
20 problèmes d'interface.

Deuxième exemple.

Un film relativement épais de lithium, environ 135 microns, est directement laminé sous air sec et avec des rouleaux froids entre deux films de polypropylène, un à
25 surface lisse et l'autre ayant une surface rugueuse et donc adhérente, de façon à produire un film de lithium adhérent sur son support de polypropylène. Ce lithium est par la suite transféré à 80°C sur un électrolyte formé d'un copolymère de l'oxyde d'éthylène et de méthyl glycidyléther
30 tel que décrit dans le brevet français n° 2.542.322. Une électrode positive du même type que celle décrite dans l'exemple 1 mais pour laquelle le matériau macromoléculaire est le même copolymère que dans l'exemple 2 est également utilisée et a été au préalable transférée sur l'électrolyte
35 avant son transfert sur le lithium supporté. Le cyclage de la pile ainsi obtenu illustre bien l'absence de problèmes d'interfaces au niveau du film de lithium, d'autre part, le

2616971

8

procédé d'élaboration permet de confirmer la facilité de manipulation du lithium supporté.

5

10

15

20

25

30

35

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé d'assemblage d'un générateur électrochimique
comprenant une électrode négative à base de lithium ou
5 d'un de ses alliages et un électrolyte solide polymère
constitué par la solution d'un sel dans un matériau
macromoléculaire dérivé d'un ou plusieurs motifs d'oxyde
d'éthylène, ces constituants se présentant sous la forme
de films minces, caractérisé en ce qu'il consiste à
10 utiliser un film mince de lithium supporté par un film
de plastique facilement séparable dudit film de lithium.
- 2 - Procédé selon la revendication, caractérisé en ce qu'il
comprend une étape de laminage d'un film de lithium
entre deux films d'un matériau plastique, dont au moins
15 un présente une adhérence très faible vis-à-vis du
lithium.
- 3 - Ensemble intermédiaire pour la réalisation
d'accumulateurs au lithium se présentant sous la forme
de films minces, caractérisé en ce qu'il comporte un
20 film mince de lithium supporté par un film d'un matériau
plastique facilement séparable dudit film de lithium.

25

30

35